

EP 18502

⑥

D4

**XP-002238555****AN - 1981-82484D [45]****A - [001] 011 032 04- 117 122 231 359 431 446 458 466 470 471 477 532 533  
535 575 597 602 609 623 627 628 688 726****CPY - TOKE****DC - A85 L03****FS - CPI****IC - H05K3/06****KS - 0009 0231 1059 1093 2018 2198 2419 2458 2477 2481 2483 2488 2498 2500  
2571 2661 2682 2718 2740****MC - A11-B03 A11-C04 A12-E07A L03-H04E****PA - (TOKE ) TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO****PN - JP56122194 A 19810925 DW198145 005pp****- JP58051436B B 19831116 DW198349 000pp****PR - JP19800024100 19800229****XIC - H05K-003/06**

**AB - J56122194 Method comprises (a) forming a bonding layer on an insulating substrate with through-holes, (b) etching the surface of the bonding layer chemically or mechanically to form an uneven or hydrophilic surface, (c) forming an electroless plating copper thin layer on the surface of the substrate including inner walls of the through-holes, (d) selectively covering the copper layer with mask selectively, (e) forming an electroplating Cu layer on the exposed part of the electroless plating layer, (f) forming a black Cu oxide layer on the electroplating layer, (g) removing the mask and the other part of the electroless plating layer covered by the mask and (h) removing the black copper oxide layer.**

**- The electroplating layer is protected by the Cu oxide layer. The bonding agent pret. consists of diene synthetic rubber esp. butadiene polymer. The thickness of the electroless plating layer is 1-7 microns.**

**AW - POLYBUTADIENE POLYMER****AKW - POLYBUTADIENE POLYMER****IW - PRINT CIRCUIT BOARD PRODUCE FORMING BOND LAYER INSULATE SUBSTRATE ETCH  
APPLY COPPER ELECTROLESS PLATE ELECTROPLATING****IKW - PRINT CIRCUIT BOARD PRODUCE FORMING BOND LAYER INSULATE SUBSTRATE ETCH  
APPLY COPPER ELECTROLESS PLATE ELECTROPLATING****NC - 001****OPD - 1980-02-29****ORD - 1981-09-25****PAW - (TOKE ) TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO**

**TI - Printed circuit board prodn. - by forming bonding layer on insulating substrate, etching, applying copper by electroless plating and electroplating etc.**

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭56—122194

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 05 K 3/06

識別記号

庁内整理番号  
6465—5F

⑬ 公開 昭和56年(1981)9月25日

発明の数 1  
審査請求 有

(全 5 頁)

## ⑭ プリント回路板の製造方法

京芝浦電気株式会社総合研究所  
内

⑯ 特 願 昭55—24100

⑰ 発 明 者 武田一広

⑱ 出 願 昭55(1980)2月29日

川崎市幸区小向東芝町1番地東

⑲ 発 明 者 五十里邦弘

京芝浦電気株式会社総合研究所

川崎市幸区小向東芝町1番地東

内

京芝浦電気株式会社総合研究所

⑳ 出 願 人 東京芝浦電気株式会社

内

川崎市幸区堀川町72番地

㉑ 発 明 者 高橋勝弘

㉒ 代 理 人 弁理士 津国肇

外1名

川崎市幸区小向東芝町1番地東

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

プリント回路板の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. (A) 絶縁基板表面に接着剤層を設ける工程と、

(B) 前記接着剤層表面を化学的方法又は物理的方法により凹凸化及び親水化する工程と、

(C) 前記の凹凸化した接着剤層表面上及びスルーホール貫通孔内壁面上に薄い無電解銅めつき膜を形成する工程と、

(D) 前記の薄い無電解銅めつき膜の所望回路部分を除く部分をマスクする工程と、

(E) 次いで、前記の薄い無電解銅めつき膜の所望回路部分に電解銅めつき層を肉盛りする工程と、

(F) 工程(E)で形成したマスクを除去した後、所望回路部分を除く部分の薄い無電解銅めつき膜をエッチング剤によりエッチン

グ除去する工程と、

を具備するプリント回路板の製造方法において、前記の工程(A)と工程(F)との間に、電解銅めつき層上に黒色酸化銅膜を設ける工程を有し、前記工程(F)の後に前記黒色酸化銅膜を除去する工程を有することを特徴とするプリント回路板の製造方法。

2. 工程(A)の接着剤層がジエン系合成ゴムを主成分とする樹脂材料から成る特許請求の範囲第1項に記載のプリント回路板の製造方法。

3. 工程(A)の凹凸化を強酸化剤を用いて行う特許請求の範囲第1項又は第2項に記載のプリント回路板の製造方法。

4. 工程(C)の無電解銅めつき膜の厚さが1～7μmである特許請求の範囲第1項に記載のプリント回路板の製造方法。

5. 工程(F)のエッチング剤が、アルカリエッチング剤である特許請求の範囲第1項に記載のプリント回路板の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はプリント回路板の製造方法に係り、特にセミアディティブ法に属する製造方法であつてスルーホール信頼性に優れ、製品歩留りが高いプリント回路板の製造方法に関する。

近年、IC、LSIの実用化が進むに伴い、実施される機器の小型化、高性能化および高信頼性化が進められている。これに対応してプリント回路板自体にも高密度配線化による小型化、高信頼性化および低コスト化が強く要請されている。

こうした要請に応えるものとして、現在スルーホールプリント回路板が実用化されている。従来のスルーホールプリント回路板の主たる製造法は、銅張銅箔板を出発材料として、これにスルーホール用の穴あけを行つた後、無電解めつきと電気めつきを施し、然る後に回路パターン部分とスルーホール部分をレジストで保護した状態で不製部分の銅箔をエツティング除去するものであつた。この製造方法は、銅箔の60〜90%もの部分がエツティング除去される点で資源損失を招き、コスト的にも不利である。又、サイドエツチにより回路が

縮むため微細なパターンは難しい。しかも腐食処理の困難を伴うなど諸欠点を有している。

これに対し、アディティブ法は、スルーホール用穴を含む絶縁基板の所要回路部分にのみ選択的に無電解めつき層を形成する方法であるから、材料が無駄に消費されないこと、更に腐食処理の困難も少ないなどの利点がある。しかし、無電解めつきにより形成される銅層は、抗腐力、延展性などの物性面で劣るため、現段階では高信頼性の要求に充分に当たっているとは言えない。

そこで、アディティブ法の長所を生かしつつその欠点を克服する方法としてセミアディティブ法が存在する。この方法は、無電解めつきと電解めつきを併用するものであり、次の諸工程を備えている。

- (A) 絶縁基板表面に接着剤層を設ける工程、
- (B) 前記接着剤層表面を化学的方法又は物理的方法により凹凸化及び酸化する工程、
- (C) 前記の凹凸化した接着剤層表面上及びスルーホール用貫通孔内壁面上に薄い無電解銅めつき

膜を形成する工程、

- (D) 前記の薄い無電解銅めつき膜の所要回路部分（スルーホール部分を含む。以下、同じ）を除く部分を樹脂系マスク剤によりマスクする工程、
- (E) 次に、前記の薄い無電解銅めつき膜の所要回路部分に電解銅めつき層を肉盛りする工程、
- (F) 工程(E)で形成したマスクを除去した後、所要回路部分を除く部分の薄い無電解銅めつき膜をエツティング剤によりエツティング除去する工程。

かかるセミアディティブ法によれば、エツティング除去される銅は極く少量であるから材料の無駄な消費は極めて少ない。回路部分とスルーホール部分が同一の電解銅めつき膜で形成され、銅層の物性の点も申し分ない。又、サイドエツチによる回路の縮りが少ないため微細パターンを形成でき、高密度化に達する、などの利点がある。

このように、セミアディティブ法によるプリント回路板の製造方法は幾々の点で優れているが、製品歩留りの点で問題が残っている。

即ち、前述の工程(F)で不要となつた薄い無電解

銅めつき膜を除去する時に、所要回路部分もエツティングされてしまうが、特にスルーホールのコーナ部分が過度にエツティングされる傾向にあり、その結果折角形成したコーナ部の銅めつき層が薄くなつてしまい、時には断線する場合すらある。かかる不良製品の発生のため、歩留りが約70%程度に止まっているのが現状である。

かかる不都合を解消し製品の歩留りを良くするために、下地としての薄い無電解銅めつき膜を極力薄くしておき、工程(F)のエツティングを緩和する、などの対策が提案されているが、無電解銅めつきの薄さにも工程上限界がある。というのは、前述の、マスクを設ける工程(E)及び電解銅めつきを肉盛りする工程(F)の各工程に先立つて、無電解銅めつき膜上にはほとんど不可逆的に生成してしまう酸化銅皮膜を除去し、それぞれマスク剤及び電解銅めつきの密着性を良好にする必要があるからである。この酸化銅皮膜の除去処理には、通常ブラシ研磨と過硫酸アンモニウムなどのエツティング剤が併用されているが、研磨やエツティングのバラツキ

まで考慮すると無電解めつき膜の厚さを無制限に小さくすることはできず、通常 $2 \sim 5 \mu\text{m}$ は必要である。結局この方法ではコーナ部分の薄層化を避けることはできない。

本発明の目的は、上述のごときセミアディティブ法に欠点である、エツチング工程におけるスルーホールコーナ部薄層化の欠点を解消し、スルーホール信頼性に優れ、よつて製品歩留りの高いプリント回路板の製造方法を提供することにある。

この目的を達成するために本発明者らが鋭意研究を重ねた結果、エツチングレジストとして黒色酸化銅膜を用いることが有効であることを見出し、本発明を完成するに至つた。

即ち本発明は、前述した工程(A)乃至工程(E)を具備するプリント回路板の製造方法において、工程(D)と工程(E)との間に、電解めつき層上に黒色酸化銅膜を設ける工程を有し、工程(E)の後に前記黒色酸化銅膜を除去する工程を有することを特徴とするプリント回路板の製造方法である。

れる。第1のグループは、ジエン系合成ゴムを主成分とするもので、プリント回路板の基本特性として重要な銅めつき層の強い密着力が得られるが、表面抵抗などの電気特性が少々低い傾向にある。ジエン系合成ゴムとしては、例えばブタジエン重合体、ブタジエンアクリロニトリル共重合体、イソプレンゴム、クロロプレンゴム、ABS樹脂などがあげられる。これらは、そのまま用いてもよく、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂、補強剤としての役割を果たすシリカゲル、ケイ酸ジルコニウム、ケイ酸マグネシウムなどの充填剤を適宜配合してもよい。第2のグループは、接着剤組成中にジエン系合成ゴムを含まないもので、第1のグループに比し電気特性の点で優れるものの、めつき層と絶縁基板との密着力は少々低い傾向がある。通常、エポキシ樹脂を主成分とし、第1のグループと同様、無機充填剤を適宜配合して用いる。エポキシ樹脂としては、通常のガラスエポキシ系銅箔積層板の製造に使用されるものでよく、例えばビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボ

以下、工程を追つて本発明を詳細に説明する。

工程(A)で使用される絶縁基板としては、プラスチック板、セラミックス板、玻璃板、金属板表面を絶縁性樹脂で被覆したものなどが挙げられる。

接着剤層は、無電解めつき膜と絶縁基板との密着を維持する上で不可欠のものであり、工程例において表面の凹凸化及び製水化が行われる。その化学的方法としては、クロム酸などの強酸化剤を用いてエツチング処理する方法があり、物理的方法としては、例えば接着剤表面を機械的に研削した後、コロナ放電処理する方法がある。特に、クロム酸などの強酸化剤を用いるエツチング処理は、めつき下地層として好適な表面状態を与える。強酸化剤としては、クロム酸、その塩、及び過マンガン酸塩が適し、特にクロム酸と硫酸を配合させた混酸水溶液が最も好ましい結果を示す。その他、クロム酸単独、クロム酸とフッ化水素酸の混酸水溶液、あるいはクロム酸と硫酸に更にリン酸を加えた水溶液などが用いられる。

用いる接着剤の組成は2つのグループに分類さ

ラフク型エポキシ樹脂、酸硬化型エポキシ樹脂などがある。

絶縁基板表面に接着剤層を設ける方法としては、接着剤溶液を直接基板表面に塗布し乾燥、硬化させる。あるいは、接着剤溶液をプラスチックフィルム、アルミ箔、紙などの間接シート材料面に塗布、乾燥せしめ半硬化状態とした後に、プリプレグを重ねせしめ、加圧加熱により一体化してもよい。間接シート材料は剥離又はエツチングにより除去すればよい。接着剤層の厚さは、めつき層の密着力、基板のハンダ耐熱性に影響する。通常、 $10 \sim 100 \mu$ 、更には $30 \sim 70 \mu$ が好適である。

工程(C)に用いる無電解めつき液としては、例えば銅塩として硫酸銅、錯化剤としてエチレンジアミン四酢酸もしくはロシエル塩、還元剤としてホルムアルデヒド、更に還元力付与剤としてカ性ソーダ、めつき膜の金属物性向上剤として少量のジビリジル、ポリエチレンオキシドなどを含むものが使用され、めつき膜の析出条件としては、 $50 \sim 70^\circ\text{C}$ の温度、 $12.0 \sim 13.0$ のpHが普通で

ある。この工程で形成する無電解銅めっき膜の厚さは、1~7μが好ましく更に3~5μが好ましい。

工程(4)で用いる樹脂系マスク剤としては、黒色酸化銅皮膜を形成する際の処理条件である弱アルカリ性に耐え、かつ後で下地から容易に剥離し得るものが望まれる。これらの要件は厳しいものではなく、アルカリ可溶またはアルカリ可溶型のレジスト材料を除けば市販のほとんどのレジスト材料がこの要件を満たしており、例えば熱乾燥型インク、紫外線硬化型インク、ドライフィルム、液状レジストなどを適宜使用できる。

工程(4)において、電解銅めっきにより回路部分にめっき膜を肉盛りするには通常の硫酸銅めっき、ピロリン酸銅めっきのいずれを用いてもよいが金属物性としてはピロリン酸銅めっき膜の方が硫酸銅めっき膜よりも優れており通常ピロリン酸銅めっきが使用される。

工程(4)に引き続いて、肉盛りした電解銅めっき膜の表面に黒色酸化銅皮膜を形成する。この皮膜

は、次の工程(5)のエッチングに対しレジストとして作用する。黒色酸化銅皮膜を設けるには苛性ソーダまたは苛性カリの共存した過硫酸塩水溶液を用いるのが好ましい。この様な過硫酸塩水溶液としては、過硫酸塩の濃度が0.5~1.5重量%、好ましくは1~1.0重量%であり、苛性カリ又は苛性ソーダの濃度としては7~20重量%のものが好ましい。また処理条件としては温度が30~80℃、好ましくは40~70℃であり、処理時間は1分以上、好ましくは7~15分である。

工程(5)で用いるエッチング剤としては、塩化第二鉄、過硫酸アンモニウム塩、アルカリエッチング液など使用できるが、特にアルカリエッチング液が好適である。基板表面の回路部分である電解銅めっき層は黒色酸化銅皮膜により保護されているため、全くエッチングされない。よってスルーホール部分のコーナ部も薄層化することがないから従来のごとき断線などの恐れもない。マスク剤で覆われていた無電解銅めっきの層のみが選択的にエッチング除去される。

続いて、電解銅めっき層上の黒色酸化銅皮膜を除去する。銅層に影響を与えない硫酸、塩酸などの酸で処理するとよい。

以上詳述したところから明らかなように、本発明の方法によれば、従来不要な無電解銅めっき膜をエッチング除去する際に同時に進行した、所要回路部分の電解銅めっき層の無用のエッチングは避けられ、スルーホールコーナ部の薄層化も起らない。従って不良製品は著しく減少し、製品歩留りはほぼ100%に達する。従来のセミアディティブ法の歩留りが約70%止まりであつたことを考えると、本発明による改良は非常に価値の大きいものと言える。

#### 実施例 1

下記の組成分をホモジナイザーで混合したのちに、三本ロールにより十分均一に混練した。そのうちブチルセロソルフ溶液で35重量%の接着剤溶液に希釈調整した。

- ニトリルゴム(日本ゼオン製、商品名:ハイカー1073)の30重量%のメチルエチル

ケトン溶液---250重量部

- フェノール樹脂(三菱ガス化学製、商品名:ニカノールPR-1440M)の50重量%のメタノール溶液---50重量部
- エポキシ樹脂(シェル石油化学製、商品名:エビコート1001)の80重量%のメチルエチルケトン溶液---81重量部
- 酸無水物系樹脂硬化剤(日本化薬製、商品名:カヤハードCLA)の30重量%のブチルセロソルフ溶液---18重量部
- シリカ粉末(日本アエロジル製、商品名:200)---10重量部

一方厚さ1.6mmの紙エポキシ系複合板の表面および裏面に上記接着剤をワイヤーバーにて塗布し乾燥膜厚が約40μになる様に塗布した。乾燥条件として最初に90℃、20分間の第一次乾燥を行つた後に、185℃、40分間の第二次乾燥を行ない接着剤層をほぼ完全に硬化せしめた。次に得られた接着剤付複合板の所定の位置にスルーホールのための貫通孔を穿孔せしめた。然るのち

に下記クロム酸/硫酸硫酸溶液に50℃、7分間浸漬して、接着剤表面に凹凸面を形成させた。水洗の後に8%の重亜硫酸ソーダ

○クロム酸/硫酸、硫酸溶液

無水クロム酸	75g/l
濃硫酸	250ml/l
水	残 余

水溶液に浸漬して過剰の6価クロムを中和した後水洗し、めつき前処理を行った。前処理液にはShipley社の製品:6Fを使用した。次に下記組成の無電解めつき浴中に70℃、40分間浸漬して厚さ約8μの無電解めつき膜を、スルーホール用穴を含む積層板の全表面に均一に設けた。

○無電解めつき浴組成

硫酸銅	0.04 mol/l
EDTA	0.10 mol/l
フォルマリン	0.80 mol/l
ジピリジル	20 mg/l
アセチノール E-50*	500 mg/l
苛性ソーダ	pH12.5に調整

エフティングマシン ケムカフト モデル 587

(ケムカフト社)

アルカリエフティング剤 比重:1.218、pH:8.5

温度 48℃

エフティング時間 10 sec

上記の黒色酸化銅皮膜はエフティングレジストとして、アルカリエフティング剤に十分耐えるものであった。最後は10%塩酸水溶液に80秒間浸漬して、黒色酸化銅皮膜を除去してプリント回路板を得た。同様にして回路板を多数製造したが、800穴のスルーホールにつき、スルーホールコーナー部分で薄層化したり屑切れを起したものは皆無であった。またヘンダ上り特性の点でも、すべて実用上申し分ないものであった。

実施例2

実施例1においてリストンドライフィルム#118(デュゴン社製、商品名)に代えて、めつきレジストインク(ワーナー社製、PR-4000)を使用する以外実施例1と同一の工程でプリント回路板を作製した。コーナー部分の薄層化もなく、ヘン

\* 日本サーファクタント社製、ノニオン系界面活性剤

180℃、20分間オープン乾燥後に過硫酸アンモニウム塩でめつき膜をエフティングして清浄にしてから、非回路部分にマスク剤としてリストンドライフィルム#118(デュゴン社製、商品名)を設け、電解めつき液に浸漬して所定回路部分に厚さ約85μの電解めつき膜を肉盛りした。電解めつき液にはピロリン酸めつき液を用い、50℃、8A/dm<sup>2</sup>の条件を使用した。次に下記組成の黒色酸化銅皮膜形成液を調整し、60℃、10分間浸漬して黒色酸化銅皮膜を形成した。

○黒色酸化銅皮膜形成液

苛性ソーダ	125g/l
過硫酸ソーダ	15g/l
水	残 余

更に非回路部分に設けたマスク剤を塩化メチレンで剥離した後アルカリエフティング剤(Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>を主成分とする)に浸漬して、下地層の無電解めつき膜をエフティング除去した。エフティング条件には以下を使用した。

ダ上がり特性も実用上全く問題ないものであった。比較例1。

実施例1において黒色酸化銅皮膜を設ける工程を省略する以外、実施例1と同一の工程でプリント回路板を作製した。エフティングによるコーナー部分の薄層化が大きく、800穴のスルーホール中5穴が屑切れに近い状態でプリント回路板としての使用に耐えないものであった。

特許出願人 東京芝浦電気株式会社

代理人 弁護士 津 国 豊

岡 上 岩 見 谷 周 志